



1 / 1 OrderPatent

(18)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001220196 A
(43) Date of publication of application: 14.02.2001

(51) Int. Cl. C04B 24/26
B01F 17/42, B01F 17/62, C08G 65/04, C08L 71/02
// C04B 103/40

(21) Application number: 2000031964

(23) Date of filing: 09.02.2000

(71) Applicant: NIPPON NSC LTD

(72) Inventor: CHIKUGI TOSHIKAZA
MIYATA MASATAKA

(54) DISPERSANT COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dispersant composition for inorganic substances, by which at least one of the dispersibility of the inorganic substance to water and the dispersion stability can be enhanced.

SOLUTION: This dispersant composition for inorganic substances contains a macromolecule containing the polyalkylene oxide group shown by formula I: -(R1-

O)n-R2 (wherein R1 is an ethylene or propylene group; R2 is a hydrogen atom or an optionally substituted 1-20C alkyl group; n is an integer of 1-300), an anion radical and a cation radical and is used in the presence of a water-soluble solvent. The anion radical is preferably at least one of a carboxyl group, a sulfonic acid group, a phosphoric acid group, a carboxylate group, a sulfonate group and a phosphate group. The cation radical is preferably at least one of an amino group and an ammonium salt group.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(10)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許全文 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開2001-220196

(P2001-220196A)

(13)公開日 平成12年3月14日 (2001.3.14)

(61)Int.Cl.
C 04 B 24/26

■明細書

F 1
C 04 B 24/26

7-32-1* (参考)
F 4 D 0 7 7
A 4 J 0 0 2
B 4 J 0 0 5
Z

B 01 F 17/42

B 01 F 17/42

審査請求 有 請求項の数10 O.L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特2000-31864 (P2000-31864)

(71)出願人

日本工業エクスシー株式会社
東京都中央区銀座 6 丁目13番16号

(22)出願日

平成12年3月8日 (2000.3.8)

(72)発明者

篠木 敏慶

大阪府箕面市船橋西 3-7-10

(72)発明者

宮田 昌貴

大阪府箕面市船橋西 3-7-10

(70)代理人

100082144

弁理士 青山 葉 (外 1名)

(54)【発明の名称】 分散剤組成物

【要約】

【課題】 無機物の水への分散性及び分散安定性の少なくとも1つが向上する、無機物用の分散剤組成物を提供する。

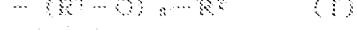
【解決手段】 式 (1) : - (R¹-O)_n-R²

(1) [重複式 (1)において、R¹は、エチレン基又はプロピレン基、R²は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1～20のアルキル基、nは、1～300の整数。] で示されるポリアルキレンオキサイド基、アミオン基及びカチオン基を含むする高分子を含んで成ることを特徴とする、水溶性の存在下にて使用する、無機物用の分散剤組成物である。アミオン基は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びリン酸基の少なくとも1種であるのが好ましい。また、カチオン基は、アミノ基及びアンモニウム基の少なくとも1種であるのが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子を含んで成り、水性溶媒の存在下にて使用する、無機物用の分散剤組成物であって、

ポリアルキレンオキサイド基が、式(1)：



【組成式(1)において、

R¹は、エチレン基又はプロピレン基、

R²は、水素又は置換基を有してもよい族素原子数1～20のアルキル基、

nは、1～300の整数。】で示され、ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子が、アニオン基及びカチオン基を更に含有することを特徴とする分散剤組成物。

【請求項2】 アニオン基が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、及びリン酸塩基の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の分散剤組成物。

【請求項3】 カチオン基が、アミノ基及びアンモニウム塩基の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2に記載の分散剤組成物。

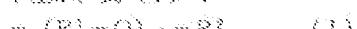
【請求項4】 アニオン基の数とカチオン基の数の比(アニオン基の数/カチオン基の数)が、30/70～90/6/6であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の分散剤組成物。

【請求項5】 ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子が、

(A) アニオン基及び族素原子間二重結合を有する单量体、

(B) カチオン基及び族素原子間二重結合を有する单量体、並びに

(C) ポリアルキレンオキサイド基及び族素原子間二重結合を有する单量体であって、ポリアルキレンオキサイド基が、式(1)：



【組成式(1)において、

R¹は、エチレン基又はプロピレン基、

R²は、水素又は置換基を有してもよい族素原子数1～20のアルキル基、

nは、1～300の整数。】で示される单量体を含んで成る单量体混合物を組合して得られることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の分散剤組成物。

【請求項6】 (A) 单量体が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、及びリン酸塩基の少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項5に記載の分散剤組成物。

【請求項7】 (B) 单量体が、アミノ基及びアンモニウム塩基の少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項5又は6に記載の分散剤組成物。

【請求項8】 (C) 单量体が、ポリアルキレンオキサイド(メク)アクリル酸エスツル及びポリアルキレンオ

キサイドモノアリルエーテルの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の分散剤組成物。

【請求項9】 無機物が、無機酸又は水硬性材料であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の分散剤組成物。

【請求項10】 更に、水性溶媒を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の分散剤組成物。

【発明の詳細な説明】

16 【0001】

【発明の属する技術】 本発明は、無機物を水に分散させるための新規な分散剤組成物を提供し、特に、二酸化チタン、炭酸カルシウム、及びクレー等の無機顔料、並びに焼成磁磚カルシウム及びセメント等の水硬性材料等の無機物の水への分散性及び分散安定性の向上に優れる、無機物用の新規な分散剤組成物を提供する。

17 【0002】

【従来の技術】 二酸化チタン、炭酸カルシウム、及びクレー等の無機顔料、並びに焼成磁磚カルシウム及びセメント等の水硬性材料等の無機物の水への分散性及び分散安定性を向上せしめ、作業性の改善、その他の特性の向上を目的として、従来から無機物用の種々の分散剤組成物が検討されている。

【0003】 このような無機物用の分散剤組成物として、カルボン酸及び/又はカルボン酸塩基を含んで成る分散剤組成物が知られている(特公昭53-38095号公報、特公昭63-19643号公報参照)。この分散剤組成物は、以下の様にして無機物の粒子を水中に効率的に分散させると考えられている。まず分散剤組成物の一部のカルボキシル基が無機物の粒子の表面に吸着する。カルボキシル基は、陰イオン性であって、負に帯電している。従って、表面に寄与していないカルボキシル基同士が電気的に反発するから、無機物の粒子が水中に分散する。

【0004】しかし、この分散剤組成物を無機物の1種である水硬性材料に使用すると、水硬性材料の硬化時間が長期化する傾向にあるという問題がある。ここで、「水硬性材料の硬化時間が長期化する」とは、水との反応によって起こる水硬性材料の硬化が、分散剤組成物の添加によって遅くなることをいう。このような水硬性材料の硬化時間の長期化は、カルボキシル基と無機物の粒子の間の吸着が強いので、カルボキシル基の無機物の粒子の表面への吸着が、無機物の粒子と水の反応を妨げるために、無機物の粒子の水和反応による水硬性材料の硬化が遅くなることで生ずると考えられている。このように無機物用の分散剤組成物には、無機物の分散体の他の特性への影響を少なくしつつ、無機物の粒子の分散性及び分散安定性を向上することが求められている。

【0005】尚、本明細書において、「無機物の分散性」とは、無機物が、無機物を発生することなく液相の

液体において溶解する性質をいい、分散剤組成物が無機物の分散性を向上し得る性質を、「分散剤組成物の分散性」ともいいう。また、「無機物の分散安定性」とは、分散剤組成物を添加することによって、無機物の分散性が時間を経ても低下し難い性質をいい、分散剤組成物が無機物の分散安定性を向上し得る性質を、「分散剤組成物の分散安定性」ともいいう。

【0006】上述のカルボン酸及び／又はカルボン酸塩を含んで成る分散剤組成物の問題点の改善について種々の検討が行われている(特公昭58-38380号公報、特公昭59-18338号公報、特開昭63-283140号公報、特開平5-216140号公報、特開平9-86990号公報及び特開平9-268041号公報等参照)。

【0007】特公昭58-38380号公報は、ポリエチレンオキサイドモノアリルエーテルとマレイン酸系单量体から誘導された共重合体を水硬性材料の分散剤組成物の主成分として用いる分散剤組成物を開示している。一方、特公昭59-18338号公報は、ポリアルキレンオキサイドモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸系单量体及びこれらの中量体と共重合可能な单量体を用いて導かれた共重合体を水硬性材料の分散剤組成物の主成分として用いる分散剤組成物を開示している。

【0008】これらの共重合体は、分子中にポリアルキレンオキサイド鎖という非イオン性の親水基とカルボキシル基というアニオン性の親水基を共に有している。これらの共重合体を用いる分散剤組成物を使用すると、上述のカルボン酸及び／又はカルボン酸塩を含んで成る分散剤組成物と比べて、水硬性材料の硬化時間の長期化は少ないにも拘わらず、水硬性材料の分散物の分散性を向上させることができると報告されている。

【0009】しかし、更に近年、無機物の分散性の異なる向上が求められており、無機物の分散性及び分散安定性の向上に慣れ、他の特性への影響の少ない、水又は水と水溶性溶剤との混合物において使用する、無機物用の分散剤組成物が求められている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる課題を解決するためになされたもので、その課題は、無機物を水に分散させるための分散剤組成物であって、特に、二酸化チタン、炭酸カルシウム、及びクレー等の無機顔料、及び既に既成磁鐵カルシウム及びセメント等の水硬性材料の、水への分散性及び分散安定性の少なくとも1つが向上され、更に好ましくは、その他の特性に影響を与えるという課題が緩和され最もしくは実質的に解消される、無機物用の新規な分散剤組成物を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、無機物用の分散剤組成物について種々検討を行った結果、以下に詳

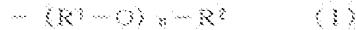
細に説明するように、ポリアルキレンオキサイド基を含むする高分子であって、アニオン基及びカチオン基と共に含有する高分子を含んで成る分散剤組成物が、上述の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0012】通常、無機物の粒子は表面に電荷を有している。その粒子の表面の電荷は、粒子全体で考えると、電荷は正、負、又は0のいずれかになると考えられる。しかし、実際の粒子の表面について、表面の各部分ごとに電荷を考えると正と負の電荷が混在していると考えられる。従って、この電荷の総和が粒子全体の電荷になると考えられ、粒子の表面の電荷の分布は、極めて複雑な状態になっていると考えられる。

【0013】このように複雑な電荷分布を有する無機物の表面に対応して高分子が接着するためには、カチオン基及びアニオン基の両者を共に有することが好ましいと考えられる。更に、カチオン基の数とアニオン基の数の比を容易に変化させることができることも重要なと考えられる。従って、分散剤組成物の成分と成る高分子は、カチオン基とアニオン基を同時に有し、それらの数の比(カチオン基の数／アニオン基の数)を、無機物の粒子の表面の状態に応じて、柔軟に変更できることが必要と考えた。

【0014】更に、無機物の粒子に高分子が接着するのみでは、たとえ無機物の分散性及び分散安定性を向上することはできたとしても、他の特性に悪影響を与えることが有り得る。そのような悪影響を緩和する官能基として、ポリアルキレンオキサイド基に注目して、本発明者は、更に種々の検討を行った。その結果、本発明者は、高分子が、ポリアルキレンオキサイド基、アニオン基、及びカチオン基の3種の官能基を必須成分として有する高分子を含んで成る分散剤組成物は、緩和した効果を有することを見出して本発明を完成したものである。

【0015】本発明の1つの要旨によれば、水性溶媒の存在下にて使用する、無機物用の新たな分散剤組成物が提供され、それは、ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子を含んで成る、無機物用の分散剤組成物であって、ポリアルキレンオキサイド基が、式(1)：



【但し式(1)において、R¹は、エチレン基又はブロピレン基、R²は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1～2のアルキル基、nは、1～30の整数。】で示され、ポリアルキレンオキサイド基を有する高分子が、アニオン基及びカチオン基を更に有することを特徴とする分散剤組成物である。

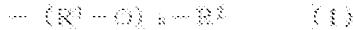
【0016】この分散剤組成物は、特に、二酸化チタン、炭酸カルシウム、及びクレー等の無機顔料、並びに既成磁鐵カルシウム及びセメント等の水硬性材料等の無機物の水への分散剤組成物として好適である。

【0017】本明細書において「水性溶媒」とは、イオ

ン交換水、蒸留水、及び純水等のいわゆる水であってよく、更に「水性溶媒」には、水溶性溶剤（例えば、アセトレン、及び低級アルコール等）を適當する水も含まれるが、特に水が好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明に係る「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」とは、分散剤組成物に、無機物の分散性を向上させるという機能を付与する、分散剤組成物の主たる成分をいう。ここで「ポリアルキレンオキサイド基」とは、式（1）：



【但し式（1）において、R¹は、エチレン基又はプロピレン基、R²は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1～20のアルキル基、R³は、1～30の整数。】で示される官能基をいう。

【0019】ここで、R¹の「エチレン基又はプロピレン基」とは、具体的には—CH₂CH₂—、—CH(C₂H₅)—CH₂—、又は—CH₂CH₂CH₂—をいうが、特に、エチレン基（—CH₂CH₂—）が好ましい。

【0020】更に、R²の「水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1～20のアルキル基」とは、例えば、水素、メチル基、エチル基、ドデシル基、及びオクタデシル基等を例示できるが、特に、メチル基が好ましい。また、R³は、1～30の整数であり、6～10の整数があり好ましく、8～60の整数が特に好ましい。

「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」は、上述のポリアルキレンオキサイド基を、単独で又は組み合わせて有することができる。

【0021】更に、本発明に係る「アニオン基」とは、負電荷を有する官能基（例えば、—COO⁻及び—SO₃⁻等）（負電荷が対カチオンによって電気的に中和されている官能基（例えば、—COO⁻Na⁺及び—SO₃⁻K⁺等）を含む）及び水中で水素イオンを放出して負電荷を有する官能基を形成し得る官能基（例えば、—COOH及び—SO₃H等）をいう。これらの「負電荷を有する官能基」及び「水中で水素イオンを放出して負電荷を有する官能基」は、各官能基の周囲の状態、例えば、pH及び濃度等を変えることによつて、容易に相互に変換可能であることはいうまでもない。本発明における「アニオン基」に関しては、目的とする分散剤組成物の特性に応じて、これらの官能基を単独で又は組み合わせて用いることができる。

【0022】ここで「負電荷を有する官能基（負電荷が対カチオンによって電気的に中和されている官能基を含む）」として、例えば、カルボン酸基（—COO⁻及び—COOM¹）、スルホン酸基（—SO₃⁻及び—SO₃M²）、及びリン酸基（—PO₃²⁻H⁺、—PO₄³⁻及び—PO₄M³H⁺）等を例示できる（但し、M¹、M²、M³、及びM⁴は、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムである。）（但し、M³及びM⁴は、いずれも水素でないのがより好ましく、メチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基、もしくはメチルフェニル基である。）及びビリジル基（—C₆H₅N）を例示できる。

一方水素であってもよい】。更に「水中で水素イオンを放出して負電荷を有する官能基を形成し得る官能基」として、例えば、カルボキシル基（—COOH）、スルホキシ酸基（—SO₃H）、及びリン酸基（—PO₃H⁺）等を例示できる。

【0023】本発明に係る、「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」は、アニオン基が、カルボキシル基、スルホキシ酸基、リン酸基、カルボン酸基、スルホン酸基、及びリン酸基の少なくとも1種であるのが好ましい。更に、ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子は、アニオン基を、単独で又は組み合わせて有することができる。

【0024】更に、本発明に係る「カチオン基」とは、正電荷を有する官能基（例えば、—N⁺(CH₃)₃及び—C₆H₅N⁺—CH₂等）（対アニオンによって電気的に中和されている官能基（例えば、—N⁺(CH₃)₃CO⁻及び—C₆H₅N⁺—CH₂等）を含む）をいい、水中で水素イオンを受容して正電荷を有する官能基を形成し得る官能基（例えば、—N(CH₃)₃及び—C₆H₅N等）を含む。これらの「正電荷を有する官能基」及び「水中で水素イオンを受容して正電荷を有する官能基を形成し得る官能基」は、各官能基の周囲の状態、例えば、pH及び濃度等を変えることによつて、容易に相互に変換可能であることはいうまでもない。本発明における「カチオン基」に関しては、目的とする分散剤組成物の特性に応じて、これらの官能基を単独で又は組み合わせて用いることができる。

【0025】ここで「正電荷を有する官能基」として、例えば、アンモニウム基（—NR₃R⁴R⁵）⁺及び—[—NR₃R⁴R⁵]⁺X⁻及びビリジニウム基（—C₆H₅N—R⁶）⁺及び[—C₆H₅N—R⁶]⁺X⁻）を例示できる（但し、R¹、R²、R³、R⁴及びR⁵は、水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基、もしくはメチルフェニル基であり、X⁻は、塩素イオン及び臭素イオン等のハロゲンイオン、鉱物イオン[CH₃COO⁻]、メチル硫酸イオン[CH₃SO₄⁻]、エチル硫酸イオン[CH₃CH₂SO₄⁻]、及びビリジルエンスルホン酸イオン[CH₃C₆H₄SO₃⁻]等）をいう。更に「水中で水素イオンを受容して正電荷を有する官能基を形成し得る官能基」として、例えば、アミノ基（—NR⁷R⁸）⁺（但し、R⁷及びR⁸は、水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基、もしくはメチルフェニル基である）及びビリジル基（—C₆H₅N）を例示できる。

【0026】（ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子）は、カチオン基が、アミノ基及びアンモニウム基の少なくとも1種であるのが好ましい。更に、カチオン基は、第3級アミノ基及び第4級アンモニウム基がより好ましい。即ち、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰は、いずれも水素でないのがより好ましく、メチル基、エチル基、ベンジル基、フェニル基、もしくはメチルフェニル

基であるのがより好ましい。また、「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」は、カチオン基を、單独で又は組み合わせて有することができます。

【0027】「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」の、物性は目的とする無機物用の分散剤組成物の特性に応じて適宜選択されるものであるが、重根平均分子量は、1,000～200,000が好ましく、10 0,000～50,000がより好ましく、8,000～40,000が特に好ましい。更に「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」の、アニオン基の数とカチオン基の数の比（アニオン基/カチオン基）は、30/70～99,5/0.5が好ましく、60/50～99,5/0.5がより好ましく、80/20～99/1が特に好ましい。

【0028】また、「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」の、ポリアルキレンオキサイド基の数とカチオン基及びアニオン基の数の和の比（ポリアルキレンオキサイド基の数/（カチオン基の数+アニオン基の数））は、10/80～50/50が好ましく、15/85～45/55がより好ましく、20/80～40/60が特に好ましい。上述したポリアルキレンオキサイド基、アニオン基、及びカチオン基は、いずれも「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」の側鎖であるのが好ましい。尚、上記の「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」の、アニオン基の数とカチオン基の数の比、並びにポリアルキレンオキサイド基の数とカチオン基及びアニオン基の数の和の比は、後述するようにポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子を製造するための単體混合物に含まれるアニオン基の数、カチオン基の数、及びポリアルキレンオキサイド基の数を用いて計算される値と、通常実質的に同じである。

【0029】このような「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」は、（A）アニオン基及び炭素原子間二重結合を有する単體、（B）カチオン基及び炭素原子間二重結合を有する単體、並びに（C）ポリアルキレンオキサイド基及び炭素原子間二重結合を有する単體であって、ポリアルキレンオキサイド基が、式（1） $\text{---}(\text{R}^1-\text{O})_n-\text{R}^2$ （1）【但し式（1）において、R¹は、エチレン基又はプロピレン基、R²は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1～20のアルキル基、nは、1～300の整数。】で示される単體を含んで成る単體混合物を組合して得ることができます。

【0030】ここで「（A）アニオン基及び炭素原子間二重結合を有する単體（以下「（A）単體」ともいき）」とは、疎合反応（付加反応又はラジカル反応）によって、ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子にアニオン基を提供することとなる単體をいう。ここで「アニオン基」とは、上述したアニオン基をいい、「負電荷を有する官能基（対カチオンによって電気的に

中和されている官能基を含む）」及び「水素で水素イオンを放出して負電荷を有する官能基を形成し得る官能基」を含む。従って、アニオン基として、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、スルホン酸塩基、及びリン酸塩基等を例示できる。尚、（A）単體に含まれるカルボキシル基にはカルボン酸無水物も含まれる。

【0031】更に「炭素原子間二重結合」とは、疎合反応（付加反応又はラジカル反応）し得る官能基であり、例えば、エチレン性の炭素原子間二重結合であって、ビニル基（ $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ）、（メタ）アリル基（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 及び $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ）、（メタ）アクリロイルオキシ基（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ 及び $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$ ）、及び $-\text{COO}-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$ 等を例示できる。尚、本明細書においては、アクリル酸及びメタクリル酸を総称して「（メタ）アクリル酸」ともいい、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルを総称して「（メタ）アクリル酸エステル」又は「（メタ）アクリレート」ともいい。アリル基及びアクリロイルオキシ基についても同様である。

【0032】従って、（A）単體は、「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」の特性に悪影響を与えない限り、上述のアニオン基及び炭素原子間二重結合のあるゆる組み合わせを有することができます。更にアニオン基を含む数及び炭素原子間二重結合を含む数に翻訳を受けるものではない。

【0033】（A）単體は、アニオン基として、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、スルホン酸塩基、及びリン酸塩基の少なくとも1種を含有するのが好ましい。

【0034】カルボキシル基及びカルボン酸基の少なくとも1種を含有する（A）単體として、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸（無水マレインを含む）、イクロン酸（無水イクロン酸を含む）、クロトン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸 [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$] 及び [$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$]、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフルカル酸 [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$] 及び [$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$]、並びに2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフルカル酸 [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$] 及び [$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$] 等の、カルボキシル基及びカルボン酸基の少なくとも1種を含有し炭素原子間二重結合を有する化合物を例示できる。

【0035】更に、スルホン酸基及びスルホン酸塩基の少なくとも1種を含有する（A）単體として、例え

は、ビニルスルホン酸、ステレンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-スルホキシエチル(メタ)アクリレート、これらのナトリウム塩、及びこれらのアンモニウム塩等の、スルホン酸基及びスルホン酸基の少なくとも1種を含有し炭素原子間二重結合を有する化合物を例示できる。

【0036】更にまた、リン酸基及びリン酸塩基の少なくとも1種を含有する(A)単體として、例えば、2-(メタ)アクリルオキシエチルアシッドホスフェート等の、リン酸基及びリン酸塩基の少なくとも1種を含有し炭素原子間二重結合を有する化合物を例示できる。これらの(A)単體は、単独で又は組み合わせて使用することができる。

【0037】更にここで「(B)カチオン基及び炭素原子間二重結合を有する単體(以下「(B)単體」ともいう)」とは、重合反応(付加重合又はラジカル重合)によって、「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」にカチオン基を提供することとなる単體をいう。ここで「カチオン基」とは、上述したカチオン基をいい。「正電荷を有する官能基(対アニオンによって電気的に中和されている官能基を含む)」及び「水中で水素イオンを受容して正電荷を有する官能基を形成し得る官能基」を含む。従って、カチオン基として、例えば、アミノ基、ビリジル基、アンモニウム塩基、及びビリジニウム塩基を例示できる。また、「炭素原子間二重結合」とは、上述した炭素原子間二重結合をいう。

【0038】(B)単體は、得られるポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子の特性に悪影響を与えない限り、上述のカチオン基と炭素原子間二重結合のある多くの組み合わせを有することができ。更にカチオン基を含む数及び炭素原子間二重結合を含む数に制限を受けるものではない。(B)単體は、カチオン基として、アミノ基及びアンモニウム塩基の少なくとも1種を含有するのが好ましい。

【0039】(B)単體として、例えば、アリルアミン等の1級アミノ基及び炭素原子間二重結合を有する化合物；2-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド等の2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、及び2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート等の2-(N,N-ジアルキルアミノ)アルキル(メタ)アクリレート等の2級アミノ基及び炭素原子間二重結合を有する化合物；3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリルアミド等の3-(N,N-ジアルキルアミノ)アルキル(メタ)アクリルアミドの3級アミノ基が更にアルキル化された4級アンモニウム塩基を有する化合物(より具体的には、

N,N,N-トリメチル-2-(3-メタクリルアミドプロピル)アンモニウムクロライド [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}^-$]、N-(3-メタクリルアミド)プロピル-N,N-ジメチル-2-(2-ヒドロキシプロピル)アンモニウムアセテート [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{COO}^-$]、及びN-(3-メタクリルアミド)プロピル-N,N-トリメチルアンモニウムサルファエイト [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\text{SO}_4^-$]等を例示できる)；2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(N,N-ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート等の2-(N,N-ジアルキルアミノ)アルキル(メタ)アクリレートの3級アミノ基が更にアルキル化された4級アンモニウム塩基を有する化合物(より具体的には、N,N,N-トリメチル-2-(2-メタクリルオキシエチル)アンモニウムクロライド [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}^-$] N-(2-メタクリロイルオキシ)エチル-N,N,N-トリメチルアンモニウムサルファエイト [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\text{SO}_4^-$]、N-(2-メタクリロイルオキシ)エチル-N,N-ジメチル-2-(N,N-ジメチルアミノ)エチルアンモニウムエチルサルファエイト [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{SO}_4^-$]、及びN-(2-メタクリロイルオキシ)エチル-N,N,N-トリメチルアンモニウムプロトタルエンスルホネート [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$]等を例示できる。また、N-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ)エチル-N,N,N-トリメチルアンモニウムアセテート [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$]等を例示できる)；並びに例、N-ジメチル-N,N-ジアリルアンモニウムクロライド等のN,N-ジアルキル-N,N-ジアリルアンモニウムハライド化合物等の4級アンモニウム塩基及び炭素原子間二重結合を有する化合物を例示できる。

【0040】(B)単體として、1級アミノ基及び炭素原子間二重結合を有する化合物、3級アミノ基及び炭素原子間二重結合を有する単體、並びに4級アンモニウム塩基及び炭素原子間二重結合を有する単體がより好ましい。更に、(B)単體として、2級アミノ基及び炭素原子間二重結合を有する単體、並びに4級アンモニウム塩基及び炭素原子間二重結合を有する単體が特に好ましい。これらの(B)単體は、単独で又は組み合わせて使用することができる。

【0041】更に、(C)ポリアルキレンオキサイド基及び炭素原子間二重結合を有する単體であって、ポリ

アリキレンオキサイド基が、式(1)の
…(R¹)…(C)…R²…(1)

【但し式(1)において、R¹は、エチレン基又はプロピレン基、R²は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1～20のアルキル基、nは、1～300の整数。】で示されるポリアルキレン基含有単體(以下「(C) 単體」ともいう)とは、疎合反応(付加反応又はラジカル結合)によって、ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子の、式(1)で示されるポリアルキレンオキサイド基を提供することとなる単體をいう。

【0042】ここで、式(1)で示される「ポリアルキレンオキサイド基」とは、上述したポリアルキレンオキサイド基をいい。そのR¹、R²、及びnも上述したR¹、R²、及びnをいう。更にまた、「炭素原子間二重結合」とは、上述した炭素原子間二重結合をいう。

【0043】従って、(C) 単體は、「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」の特性に悪影響を与えない限り、上述のポリアルキレンオキサイド基と炭素原子間二重結合のあらゆる組み合わせを有することができ、更にポリアルキレンオキサイド基を含む数及び炭素原子間二重結合を含む数に制限を受けるものではない。

【0044】このような(C) 単體として、例えば、ポリエチレンオキサイド(メタ)アクリル酸エステル、メトキシポリエチレンオキサイド(メタ)アクリル酸エステル、ポリプロピレンオキサイド(メタ)アクリル酸エステル類；ポリエチレンオキサイドモノアリルエーテル、メトキシポリエチレンオキサイドモノアリルエーテル、ポリプロピレンオキサイドモノアリルエーテル等のポリアルキレンオキサイドモノアリルエーテル類；マレイン酸モノメトキシポリエチレンオキサイドジエステル及びマレイン酸モノメトキシポリエチレンオキサイドジエステル等のマレイン酸ポリアルキレンオキサイドジエステル等のイタコン酸ポリアルキレンオキサイドジエステル類等を網示できる。

【0045】これらの(C) 単體として、ポリアルキレンオキサイド(メタ)アクリル酸エステル類、及びポリアルキレンオキサイドモノアリルエーテル類が好ましい。これらの(C) 単體は、単独で又は組み合わせて使用することができる。

【0046】本発明にかかる「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」は、(A) 単體、(B) 単體、及び(C) 単體を含み、更に、(D) ポリアルキレンオキサイド基及び炭素原子間二重結合を含有し、更

にアニオン基及びカテオン基の少なくとも1種を有する単體(以下「(D) 単體」ともいう)を含んで成る単體混合物を重合して得ることができる。

【0047】このような(D) 単體の1種である、ポリアルキレンオキサイド基、炭素原子間二重結合、及びアニオン基を有する単體として、例えば、マレイン酸モノメトキシポリエチレンオキサイドハーフエステル及びマレイン酸モノメトキシポリプロピレンオキサイドハーフエステル等のマレイン酸ポリアルキレンオキサイドハーフエステル類；及びイタコン酸モノメトキシポリエチレンオキサイドハーフエステル及びイタコン酸モノメトキシポリプロピレンオキサイドハーフエステル等のイタコン酸ポリアルキレンオキサイドハーフエステル類を例示できる。これらの(D) 単體は、単独で又は組み合わせて使用できる。

【0048】本発明にかかる「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」は、(A) 単體、(B) 単體、及び(C) 単體を含み、必要であれば(D) 単體を含み、更に(E) アニオン基、カチオン基、及び炭素原子間二重結合を有する単體(以下「(E) 単體」ともいう)を含んで成る単體混合物を重合して得ることができる。また、(E) 単體は、(A) 単體及び(B) 単體の全部又は一部として用いることができる。このような(E) 単體として、いわゆるベタインと称される化合物であって、炭素原子間二重結合を有する化合物を用いることができる。

【0049】(E) 単體として、例えば、N、N-ジメチル-N-(3-メタクリルアミド)プロピルグリシンベタイン[CH₂=C(CH₃)CONH-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂-C₂H₄-COO⁻]及びN、N-ジメチル-N-(2-メタクリロイルオキシ)エチルグリシンベタイン[CH₂=C(CH₃)COO-C₂H₂-N⁺(CH₃)₂-C₂H₄-COO⁻]、N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリルオキシエチル-N、N-ジメチルアンモニウムベタイン[CH₂=C(CH₃)COO-C₂H₂-N⁺(CH₃)₂-CH₂-CH₂-SO₃⁻]、N-(3-スルホプロピル)-N-メタクリルアミドプロピル-N、N-ジメチルアンモニウムベタイン[CH₂=C(CH₃)CONH-CH₂-CH₂-CH₂-N⁺(CH₃)₂-CH₂-CH₂-SO₃⁻]、及び1-(3-スルホプロピル)-2-ビニルビリジニウムベタイン[CH₂=C₂H₄N⁺-CH₂-CH₂-CH₂-SO₃⁻]等のカチオン基(例えば、4級アンモニウム塩基もしくはビリジニウム塩基)、アニオン基(例えば、カルボン酸塩基もしくはスルホン酸塩基)、及び後素原子間二重結合を有する化合物を例示できる。これらの(E) 単體は、単独で又は組み合わせて使用できる。

【0050】本発明に係る「ポリアルキレンオキサイド基を有する高分子」は、(A) 単體、(B) 単體

体、及び（C）単體を含み、更に必要に応じて（D）単體を含み、更にまた必要に応じて（E）単體を含んでもよく、更に（F）その他の炭素原子間二重結合を有する単體（以下「（P）単體」ともいう）を含んで成る単體複合物を重合して得ることができる。ここで「（P）単體」とは、炭素原子間二重結合を有する単體で、（A）単體、（B）単體、（C）単體、（D）単體、及び（E）単體以外の単體であって、（A）単體、（B）単體、及び（C）単體と共に重合（付加重合又はラジカル重合）可能な単體であり、重合反応や、ポリアルキレンオキサイド基を有する高分子の特性に悪影響を与えない単體であれば、特に限定されるものではない。

【0051】このような（P）単體として、例えば、（F1）（メタ）アクリル酸メチル、（メク）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸デシル、及び（メタ）アクリル酸ドデシル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル類；

（F2）（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル及び（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル等の（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；

（F3）（メタ）アクリル酸アミド、（メタ）アクリル酸メチロールアミド等の（メタ）アクリル酸アミド類；

（F4）（メタ）アクリル酸グリシンジル等のエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル類；

（F5）ステレン及びビニルトルエン等のステレン及びスチレンの誘導体類；

（F6）エチレン及びプロピレン等のアルケン類、並びにブタジエン及びイソブレン等のジエン類；

（F7）酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル化合物類；

（F8）塩化ビニル及び塩化ビニレン等の塩素化ビニル化合物類；並びに

（F9）アクリロニトリル等のシアノ基を有しエチレン性二重結合を有する単體類等を例示することができる。これらの（F）単體は、単體又は組み合わせて用いることができる。

【0052】「ポリアルキレンオキサイド基を有する高分子」を得るために単體複合物に含まれる（（A）単體、（B）単體、必要に応じて追加される（D）単體、並びに更に必要に応じて追加される（E）単體に含まれる）アニオン基の数とカチオン基の数の比（アニオン基／カチオン基）は、3.0／7.0～9.8、5／6、5が好ましく、6.0／5.0～9.9、6／6、6がより好ましく、8.0／3.0～9.9／1が特に好ましい。従って、（A）単體、（B）単體、必要に応じて追加される（D）単體、並びに更に必要に応じて追加さ

れる（E）単體の量は、このようなアニオン基の数とカチオン基の数の比を満たすのが好ましい。更に、（D）単體及び（E）単體を用いない場合、（A）単體及び（B）単體の量が、このようなアニオン基の数とカチオン基の数の比を満たすのが好ましい。尚、通常、単體複合物に含まれる上述のアニオン基の数とカチオン基の数の比（アニオン基／カチオン基）は、「ポリアルキレンオキサイド基を有する高分子」が有するアニオン基の数とカチオン基の数の比（アニオン基／カチオン基）と実質的に同じである。

【0053】また、ポリアルキレンオキサイド基を有する高分子を得るために単體複合物に含まれる

（（A）単體、（B）単體、（C）単體、必要に応じて追加される（D）単體、並びに更に必要に応じて追加される（E）単體に含まれる）ポリアルキレンオキサイド基の数と、カチオン基及びアニオン基の総和の比（ポリアルキレンオキサイド基の数／（カチオン基の数+アニオン基の数））は、1.0／9.0～5.0／5.0が好ましく、1.5／8.5～4.5／5.5がより好ましく、2.0／8.0～4.0／6.0が特に好ましい。従って、

（A）単體、（B）単體、（C）単體、必要に応じて追加される（D）単體、並びに更に必要に応じて追加される（E）単體の量は、このようなポリアルキレンオキサイド基の数と、カチオン基及びアニオン基の数の総和の比を満たすのが好ましい。更に、（D）単體及び（E）単體を用いない場合、（A）単體、（B）単體、及び（C）単體の量が、このようなポリアルキレンオキサイド基の数と、カチオン基及びアニオン基の数の総和の比を満たすのが好ましい。尚、通常、単體複合物に含まれる上述のポリアルキレンオキサイド基の数と、カチオン基及びアニオン基の数の総和の比（ポリアルキレンオキサイド基の数／（カチオン基の数+アニオン基の数））は、「ポリアルキレンオキサイド基を有する高分子」が有するポリアルキレンオキサイド基の数と、カチオン基及びアニオン基の数の総和の比（ポリアルキレンオキサイド基の数／（カチオン基の数+アニオン基の数））と実質的に同じである。

【0054】更にまた、ポリアルキレンオキサイド基を有する高分子を得るために単體複合物（1.00重量%）に、（C）単體は、5.0～9.5重量%含まれるのが好ましく、7.0～9.2重量%含まれるのがより好ましく、8.0～8.9重量%含まれるのが特に好ましい。

【0055】更に、「ポリアルキレンオキサイド基を有する高分子」を得るために単體複合物は、上述の（A）単體、（B）単體、（C）単體、必要に応じて加えられる（D）単體、並びに更に必要に応じて加えられる（E）単體の量、即ち、（（A）+（B）+（C）+（D）+（E））の1.00重量部あたり、（F）単體を、0～2.0重量部含むのが好ましく、0.50～1.5重量部含むのがより好ましく、0～1.0重量部含

ものが特に好ましい。

【0056】「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」は、上述の(A)単體体、(B)単體体、及び(C)単體体を含んで成り、必要に応じて(D)単體体、更に必要に応じて(E)単體体、及びに更に必要に応じて(F)単體体を含んで成る単體体混合物を重合することによって製造することができる。本発明の無機物用の分散剤組成物を製造することができる。本発明の無機物用の分散剤組成物の製造は、これらの単體体混合物の重合を重合開始剤を用いて行うのが好ましい。重合は、溶媒中において、溶媒度合、乳化度合、及び懸濁重合等の常套の方法を用いて行うことができる。

【0057】尚、本発明の無機物用の分散剤組成物の製造において、単體体を重合させる順序は特に制限されるものではない。従って、全ての単體体の重合を、一度に行なってもよいし、予め加熱した一部の単體体に他の単體体を加えることによって、重合を行ってもよい。また、重合開始剤は、単體体もしくは単體体混合物と別に、加えるのが好ましい。

【0058】重合の反応温度、反応時間、溶媒、溶媒中の各々の単體体の濃度、重合開始剤、連鎖移動剤、及び乳化剤の種類及び濃度、及びに搅拌速度等の重合反応条件は、目的とする無機物用の分散剤組成物の特性及び形態等によって当業者であれば容易に適宜選択できるものである。

【0059】溶媒中での重合は固分散式でも連続式でも行なうことができ、溶媒として、例えば、純水、蒸留水、及びイオン交換水等のいわゆる水、メチルアルコール、エチルアルコール、及びイソプロピルアルコール等の低級アルコール、ベンゼン、トルエン、及びシレン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン及びヘキサン等の脂族炭化水素、酢酸エチル等のエスチル、アセトン及びメチルエチルケトン等のカルボニル化合物等を例示することができる。各々の単體体の溶媒への溶解性、得られるポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子の溶解性、この高分子を含んで成る無機物用の分散剤組成物の使用時の形態等を考慮すると、溶媒として、特に、上記した水性溶媒が好ましい。

【0060】更に「重合開始剤」とは、少量の添加によって単體体混合物の重合反応を起こさせることができる化合物であって、水性溶媒及び有機化合物中で使用することができるものが好ましい。例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸水素、ヒーピルヒドロペルオキシド、及びヒーピルペルオキシベンゾート等の過酸化物、及びに2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロリド、及び2,2-アゾビス(3,4-ジメチル)バレロニトリル等のアゾ化合物等を例示することができる。特に、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、及び過酸化

水素が好ましい。重合の際に、過硫酸水素ナトリウム及びモール塩等の促進剤を重合開始剤と併用してもよい。

【0061】また「連鎖移動剤」とは、少量の添加によって重合体の分子量の調節をすることができる化合物であって、水性溶媒及び有機溶剤中において使用できるものが好ましい。このような「連鎖移動剤」として、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、チオグリコール酸オクチル、メルカプトブロピオン酸メチル、及びヒードデシルメルカプタン等を例示することができる。特に、メルカプトエタノール、チオグリセロール、及びチオグリコール酸が好ましい。

【0062】更に来た「乳化剤」とは、水性溶媒と各単體体とのエマルションを形成させるために使用する界面活性剤であって、好ましくは重合反応に悪影響を与えない界面活性剤であり、乳化剤としてスルホン酸基、スルホネート基もしくは硫酸エスチル基を有する化合物及びそれらの混合物よりからなる群から選ばれる混合物であってよく、更に、通常の界面活性剤であってよい。このような「界面活性剤」として、例えば、石鹼、アルキルスルホン酸塩、及びポリオキシエチレンアルキル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤類；並びにポリオキシアルキルアリールエーテル及びオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤類等を例示することができる。特に、乳化剤として、重合性乳化剤を使用するのが好ましい。

【0063】ここで「重合性乳化剤」とは、重合性の官能基を有し、かつ水性溶媒と単體体混合物のエマルションを形成することができる乳化剤として機能し得る化合物をいう。重合性乳化剤として、例えば、スルホン酸基、スルホネート基、硫酸エスチル基又はエチレンオキシ基を有するエチレン性不飽和単體体、及びそれらの混合物よりからなる群から選ばれるエチレン性不飽和単體体が好ましい。さらに、上述の重合性乳化剤のスルホン酸基又はスルホネート基は塩の形態であってよく、スルホン酸基又はスルホネート基の対カチオンとして、アンモニウムイオン及びアルカリ金属イオンが好ましく、特に、アンモニウムイオン、カリウムイオン及びナトリウムイオンが好ましい。このような重合性乳化剤を含んで成るものとして、例えば、三洋化成(株)製のエレミノール「R-2」(商品名)、三洋化成(株)製のエレミノールR-S-20(商品名)、第一工業製糸(株)製のアクリロンR-S-20(商品名)、及び第一工業製糸(株)製のアクリロンR-S-10(商品名)等を例示できる。

【0064】上述のようにして得られる「ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子」は、そのままで本発明の無機物用の分散剤組成物に使用できるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質又は酸性物質で中和した中和物を用いるのが好ましい。また、中和物と未中和物の混合物を使用してもよい。中和物を用いる方が、取り扱

（註）此處所說的「社會主義」，並非指蘇聯的社會主義，而是指馬克思主義的社會主義。

【9065】赤リアルキレンオキサイド基を含有する高分子の中和は、常温の方法で行うことができ、例えば、上述の疊合反応の終了後に、反応混合物を攪拌しながら密閉で冷却しつつ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、もしくは水酸化カルシウム等のアルカリ性物質、又は塩酸、硝酸、硫酸、もしくはクエン酸等の酸性物質の水溶液を加えることによって行うことができる。中和反応の終了は、反応混合物のpHが6～8になったことによって判断することができ、例えば、万能試験紙及びpHメーター等を用いて容易に判断することができる。

【0066】更に、本発明においては、得られるポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子又はその中和物を重合反応の溶媒及び重合開始剤等から分離しないで、反応後の形態そのまままで、本発明の無機物用の分散剤組成物に用いることができる。また、必要に応じて、無機物の分散剤組成物の特性を調節するために、重合反応後のポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子又はその中和物を含むそのままの混合物に、公知の無機物用の分散剤組成物の混和剤、例えば、従来の無機物用の分散剤組成物、増粘剤等を適宜添加してもよい。特に、本発明の無機物用の分散剤組成物を、水硬性組成物を形成する無機物用の分散剤組成物として用いる場合、消泡剤、空気運行剤、潤滑分散剤、防水剤、強度増進剤、硬化促進剤、及び潤滑促進剤等を適宜添加してもよい。

【0067】さらにまた、重合反応後のポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子又はその中和物を重合反応溶媒及び重合開始剤等から分離した後、適當な溶媒に溶解又は分散した後、適當適當な公知の無機物用の分散剤組成物の種々の添加剤を加えて無機物用の分散剤組成物としてもよい。本発明においては、ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子又はその中和物の無機物に対する添加率は、溶媒を含まない固体形で、0.01～50重量%が好ましく、0.01～5重量%がより好ましく、0.05～1重量%が特に好ましい。

【0068】本発明の、水性樹脂の存在下にて使用する、無機物用の分散剤組成物は、特に、二酸化チタン、硫酸カルシウム、及びクレー等の無機顔料、並びに焼成硫酸カルシウム及びセメント等の水硬性材料に好適に用いることができる。尚、本発明の無機物用の分散剤組成物は、界面の存在下で製造されるため、それらが製造された時点では、液滴と組合された形態となっており、この場合、分散剤組成物は軽ましくは溶解に実質的に溶解した形態である。しかしながら、本発明の分散剤組成物は、その溶解を遮る方法（例えば、蒸発等）を用いて除去することによって得られる固体（例文は、粉末）又は液体の形態であってもよい。更に、そのような固体又は液体を、分散剤組成物を使用する水性溶媒又は他の本性溶媒と組合、軽ましくは溶解した形態としたものも本

・黎明の全微細成績に会意する。

10.08.97

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により具体かつ詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の態様にすぎず、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【0.070】(1) 本発明の無機物用の分散剤組成物を製造するために使用した(A) 単體～(C) 単體を以下に示す。(A1)～(A4)は、(A) アニオン基

10 及び炭素原子間に二重結合を有する单量体である: (A 1) は、アクリル酸である; (A 2) は、無水マレイン酸である; (A 3) は、 μ -ステレンスルホン酸ナトリウム; (A 4) は、モノ(2-(α -メタクリロイルオキシエチル) フォスفات (mono[2-(α -methacryloyloxyethyl]phosphate) [$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2\text{O}$]。

〔6.6.7.1〕 (B.1) ~ (B.4) は、(B) カチオニ基及び炭素原子間二重結合を有する單體である。〔B.1〕は、2-(ジメチルアミノ)エチル-メタクリレート。

28 ト (2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) [CH₂=CH(CH₃)COOCH₂CH₂N(CH₃)₂] ; (B 2) は、N, N, N-トリメチル-N-(2-メタクリルオキシエチル)アンモニウムクロライド (N,N,N-trimethyl-N-(2-methacryloxyethyl)ammonium chloride) [CH₂=CH(CH₃)COOCH₂CH₂N⁺(CH₃)₃Cl⁻] ; (B 3) は、N-(3-(ジメチルアミノ)プロピル-メタクリルアミド-N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamide) [CH₂=CH(CH₃)CONHCH₂CH₂CH₂N(CH₃)₂] ; (B 4) は、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド [(CH₂=CHCH₃)₂N⁺(CH₃)₂Cl⁻]

【0072】(C1)～(C3)は、(C)ポリアルキレンオキサイド基及び炭素原子間に二重結合を有する单體である；(C1)は、モノメトキシポリエチレンオキサイドモノメタクリレート [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ($n=3.0$)]である；(C2)は、モノメトキシポリエチレンオキサイドモノメタクリレート [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ($n=2.3$)]である；(C3)は、ポリエチレンオキサイドモノアリルエーテル [$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n=1.6$)]である。

〔0073〕(1)無機物用の分散剤組成物の製造
実施例1の分散剤組成物の製造
過渡冷却器、オイルバス、攪拌機、2つの攪拌釜及び
温度計を備えた1Lのセパラブルフラスコに、12gの
無水マレイン酸(△2)、13.6gの50重量%の水
酸化ナトリウム水溶液、及び3.20gの無留水をしみ
み、ふたをして攪拌しながら加熱し、混合物を80℃に
保った。一方、7.0gの無留水に、2.0gのアクリル酸
(△1)、8gの2-(ジメチルアミノ)エチルスタタク

リレート (B 1) 、160 g のモノメトキシポリエチレンオキサイドモノメタクリレート [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2$ ($n=3\sim 9$)] (C 1) 、及び 1.6 g の 2-メルカブトエタノールを溶解した水溶液、並びに 200 g の蒸留水に 2.4 g の過硫酸ナトリウムを溶解した水溶液を準備し、両者を同時に、上述の無水マレイン酸 (A 2) を含む 8.0 °C に保った混合物に攪拌しながら滴下した。(A 1) 、(B 1) 、及び (C 1) を含む水溶液は、3 時間かけて滴下し、過硫酸ナトリウムの水溶液は 3 時間半かけて滴下した。過硫酸ナトリウムの水溶液の滴下後、更に 8.0 °C で 3 時間攪拌を続けて重合反応を完結させた。各単體の割合を重合率で表 1 に記載した。

【0.07.4】反応混合物を常温まで冷却後、pH メータード用いて pH を観察しつつ、3.0 mL の 5.0 重量% の水酸化ナトリウム水溶液を加えて、pH を 6 ～ 8 に調節して、目的とするポリアルキレンオキサイド基を有する高分子（以下「重合体」ともい）の中和物を含んで成る実施例 1 の無機物用の分散剤組成物を得た。この重合体の中和物の重合平均分子量を本系 GPC（カラムは東ソー（株）製の GMPWII（商品名））を用いて調べたところ、重合平均分子量（ポリエチレンオキサイド換算）は、41,000 であった。また、この実施例 1 の無機物用の分散剤組成物中の固形分濃度は、35.9 重量% であった。

【0.07.5】実施例 2 の分散剤組成物の製造
遠心冷却器、オイルバス、攪拌機、2 つの滴下漏斗及び温度計を備えた 1 L のセパラブルフラスコに、4 g の無水マレイン酸 (A 2) 、4.5 g の 5.0 重量% の水酸化ナトリウム水溶液、及び 320 g の蒸留水をしみ込み、ふたをして攪拌しながら加熱し、混合物を 8.0 °C に保った。一方、70 g の蒸留水に、16 g のアクリル酸 (A 1) 、8 g の N, N, N-トリメチル-N-（2-メタクリロキシエチル）アンモニウム クロライド (B 2) 、17.2 g のモノメトキシポリエチレンオキサイドモノメタクリレート [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_5$] (C 2) 、及び 3 g の 2-メルカブトエタノールを溶解した水溶液、並びに 200 g の蒸留水に 3.0 g の過硫酸ナトリウムを溶解した水溶液を準備し、両者を同時に、上述の無水マレイン酸 (A 2) を含む 8.0 °C に保った混合物に攪拌しながら滴下した。(A 1) 、(B 2) 、及び (C 2) を含む水溶液は、3 時間かけて滴下し、過硫酸ナトリウムの水溶液は 3 時間半かけて滴下した。以下、実施例 1 に記載した方法と同様の方法を用いて、実施例 3 の分散剤組成物を得た。実施例 3 の分散剤組成物の製造に使用した各単體の割合、分散剤組成物が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の固形分濃度は、表 1 に示した。

【0.07.6】実施例 3 の分散剤組成物の製造

遠心冷却器、オイルバス、機械攪拌、2 つの滴下漏斗及び温度計を備えた 1 L のセパラブルフラスコに、320 g の蒸留水を加え、ふたをして攪拌しながら加熱して 8.0 °C に保った。一方、70 g の蒸留水に、16 g のアクリル酸 (A 1) 、8 g の N, N, N-トリメチル-N-（2-メタクリロキシエチル）アンモニウム クロライド (B 2) 、17.2 g のモノメトキシポリエチレンオキサイドモノメタクリレート (C 2) 、及び 3.0 g の 2-メルカブトエタノールを溶解した水溶液、並びに 200 g の蒸留水に 3.0 g の過硫酸ナトリウムを溶解した水溶液を準備し、両者を同時に、上述のフラスコ内の 8.0 °C に保った蒸留水に攪拌しながら滴下した。(A 1) 、(A 2) 、(B 2) 、及び (C 2) を含む水溶液は、3 時間かけて滴下し、過硫酸ナトリウムの水溶液は 3 時間半かけて滴下した。以下、実施例 1 に記載した方法と同様の方法を用いて、実施例 3 の分散剤組成物を得た。実施例 3 の分散剤組成物の製造に使用した各単體の割合、分散剤組成物が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の固形分濃度は、表 1 に示した。

【0.07.7】実施例 4 の分散剤組成物の製造

実施例 3 の分散剤組成物の製造において、4.4 g の N-アスチレンスルホン酸ナトリウム (A 3) の代わりに、4.0 g のモノ（2-（メタクリロイルオキシン）エチル）フォスフェート [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2$] (A 4) を用いた以外は、実施例 3 の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて実施例 4 の分散剤組成物を得た。実施例 4 の分散剤組成物の製造に使用した各単體の割合、分散剤組成物が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の固形分濃度は、表 1 に示した。

【0.07.8】実施例 5 の分散剤組成物の製造

実施例 3 の分散剤組成物の製造において、16 g のアクリル酸 (A 1) の代わりに 20 g の (A 1) を用い、N-アスチレンスルホン酸ナトリウム (A 3) を全く用いなかった以外は、実施例 3 の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて実施例 5 の分散剤組成物を得た。実施例 5 の分散剤組成物の製造に使用した各単體の割合、分散剤組成物が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の固形分濃度は、表 1 に示した。

【0.07.9】実施例 6 の分散剤組成物の製造

実施例 3 の分散剤組成物の製造において、1.6 g のアクリル酸 (A 1) 及び 4.4 g の N-アスチレンスルホン酸ナトリウム (A 3) の代わりに 20 g の (A 1) を用い、17.2 g のモノメトキシポリエチレンオキサイドモノメタクリレート (C 2) の代わりに 160 g の (C 2) 及び 1.2 g のポリエチレンオキサイドモノアクリローデル [$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}_2$ (n = 1 ～ 10)] を用いた以外は、実施例 3 の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて実施例 6 の分散剤組成物を得た。実施例 6 の分散剤組成物の製造に使用した各単體の割合、分散剤組成物が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の固形分濃度は、表 1 に示した。

21.

〔C 6〕〕、〔C 8〕を用いた以外は、実施例3の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて実施例6の分散剤組成物を得た。実施例6の分散剤組成物の製造に使用した各単體の割合、分散剤組成物が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の圓形分濃度は、表1に示した。

〔0080〕実施例7の分散剤組成物の製造

実施例3の分散剤組成物の製造において、16gのアクリル酸〔A 1〕及び4.4gのp-アスチレンスルホン酸ナトリウムの代わりに20gの〔A 1〕を用い、8gのN,N,N',N'-トリメチル-N-(2-メタクリロキシエチル)アンモニウムクロライド〔B 2〕の代わりに8gのN-(3-(ジメチルアミノ)プロピル-メタクリルアミド〔CH₂=CH(C₂H₅)CONHCl₂CH₂C₂H₅N(C₂H₅)₂〕〔B 3〕を用いた以外は、実施例3の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて実施例7の分散剤組成物を得た。実施例7の分散剤組成物の製造に使用した各単體の割合、分散剤組成物*

22.

*が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の圓形分濃度は、表1に示した。

〔0081〕実施例8の分散剤組成物の製造

実施例1の分散剤組成物の製造において、各々の2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート〔B 1〕の代わりに1.2gのジメチルジアリルアンモニウムクロライド〔(CH₂=CHCH₂)₂N⁺(C₂H₅)₂C₁₂〕〔B 4〕を用い、16.0gのモノメトキシポリエチレンオキサイドモノメタクリレート〔C 1〕の代わりに16.0gのモノメトキシポリエチレンオキサイドモノメタクリレート〔C 2〕を用いた以外は、実施例1の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて実施例8の分散剤組成物を得た。実施例8の分散剤組成物の製造に使用した各単體の割合、分散剤組成物が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の圓形分濃度は、表1に示した。

〔0082〕

〔表1〕

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
重量分*								
(A1) (AD)	10	8	8	8	10	10	10	10
(A2)	6	2						6
(A3)			2					
(A4)				2				
(B1) (B2)	4							
(B2)		4	4	4	4	4		
(B3)							4	
(B4)								4
(C1) (CD)	80							
(C2)		86	86	86	86	86	86	86
(C3)						8		
分子量†	41000	22000	28000	42000	29000	26000	31000	23000
濃度‡	25.9	27.7	26.2	28.0	25.8	27.0	26.9	26.3

a) 単位は重量部である。b) 重合体の中和物の重量平均分子量である。

c) 濃度は、分散剤組成物中の圓形分の重量%である。

〔0083〕比較例1の分散剤組成物の製造

実施例3の分散剤組成物の製造において、16gのアクリル酸〔A 1〕及び4.4gのp-アスチレンスルホン酸ナトリウム〔A 3〕の代わりに28gの〔A 1〕を用い、8gのN,N,N',N'-トリメチル-N-(2-メタクリロキシエチル)アンモニウムクロライド〔B 2〕及び17.2gのモノメトキシポリエチレンオキサイドモノ

メタクリレート〔C 2〕の代わりに1.72gのモノメトキシポリエチレンオキサイドモノメタクリレート〔C 1〕を用いた以外は、実施例3の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて比較例1の分散剤組成物を得た。比較例1の分散剤組成物の製造に使用した各単體の割合、分散剤組成物が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の圓形分濃度は、表2に示した。

〔0084〕比較例2の分散剤組成物の製造

実施例3の分散剤組成物の製造において、16gのア

23

リカ酸（A1）及び4、4gのアースチレンスルホン酸ナトリウム（A3）を全く用いないで、8gのN、N、N-トリメチル- α -メタクリロキシエチル）アンモニウム・クロライド（B2）の代わりに28gの3-（ジメチルアミノ）エチル・メタクリレート（B1）を用いた以外は、実施例3の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて比較例2の分散剤組成物を得た。比較例2の分散剤組成物の製造に使用した各単体の割合、分散剤組成物が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の固形分濃度は、表2に示した。

【0085】比較例3の分散剤組成物の製造

実施例3の分散剤組成物の製造において、16gのアクリル酸（A1）及び4、4gのアースチレンスルホン酸ナトリウム（A3）を全く用いないで、8gのN、N、N-トリメチル- α -メタクリロキシエチル）アンモニウム・クロライド（B2）の代わりに28gの3-（B2）を用い、17.2gのモノメトキシポリエチレンオキサイドモノメタクリレート（C2）の代わりに16.0gの（C3）を用いた以外は、実施例3の分散剤組成物の製造に記載した方法と同様の方法を用いて比較例3の分散剤組成物を得た。比較例3の分散剤組成物の製造に使用した各単体の割合、分散剤組成物が含む重合体の中和物の分子量、及び分散剤組成物中の固形分濃度は、表2に示した。

【0086】

【表2】

	実施例			
	1	2	3	4
単量体 ^a				
(A) (A1)	14			
(A2)				
(A3)				
(B)				
(B1)				
(B2)				
(B3)				
(C)				
(C1)				
(C2)			20	
(C3)				
(C4)				
(D)				
(D1)				
(D2)				
分子量 ^b	1800	27000	31000	2600
濃度 ^c	25.3	25.4	28.6	

24

a) 単位は重量部である。b) 重合体の中和物の重量平均分子量である。

c) 濃度は、分散剤組成物中の固形分の重量%である。

【0087】比較例4の分散剤組成物

比較例4の分散剤組成物として、重量平均分子量が2600のボリアクリル酸ナトリウム塩（アルコ（ALCO）社製のALCO SPSR 80149（商品名））をそのまま使用した。比較例4の分散剤組成物の固形分濃度は、表2に示した。

10 【0088】(3) 分散剤組成物の、無機物の分散性の評価

分散剤組成物として実施例4及び比較例4の分散剤組成物を用いた。無機物として以下のものを使用した：

1. 二酸化チタン（ルチル型）（関東化学製）；
2. 重質炭酸カルシウム（竹原化学工業製）；
3. カオリンクレ…（土屋カオリン製）；
4. 硫成硫酸カルシウム（和光純薬製）；
5. セメント（普通ポルトランドセメント）（三養マテリアル製）。

20 【0089】上述の5種類の粉体を、各々り、4gづつ取り、各々に実施例4又は比較例4の分散剤組成物を固形分の量が0、2gとなるように添加した。更にいずれにも、全量が20mLとなるように蒸留水を加えて、分散性評価用混合物を作製した。よく攪拌した後、20mLのメスシリンダーに、この評価用混合物を移した。この評価用混合物を静置すると、懸濁した無機物が沈降した場合、評価用混合物は、無機物が懸濁した下層と、無機物が沈降して懸濁を認めなくなった上澄みの上層に分離する。この下層と上層の間の境界線は、無機物の沈降30 が進行するにつれて、評価用混合物の上から下へ、移動するので、この境界線の位置をメスシリンダーの目盛りを、目視で観察することによって、混合物中の無機物の沈降を測定した。沈降の早いものほど、分散性は悪いから、読み取られたメスシリンダーの目盛りの数字が大きいほど（20に近いほど）、無機物の分散性は良好といえる。結果は、表3に示した。

【0090】

【表3】

40

	経過時間 ⁽¹⁾					
	0	0.25	1	3	24	48
二酸化チタン ⁽²⁾						
無添加	20.0	9.5	0.5			
実施例4	20.0	20.0	20.0	20.0	19.5	19.5
比較例4	20.0	19.5	19.5	19.5	18.0	11.5
炭酸カルシウム ⁽²⁾						
無添加	20.0	19.5	18.5	3.5		
実施例4	20.0	20.0	18.0	12.0		
比較例4	20.0	20.0	18.5	8.0		
カオリンクリー ⁽²⁾						
無添加	20.0	10.5	4.0	0.5		
実施例4	20.0	18.0	8.5	5.0		
比較例4	20.0	18.5	7.5	8.0		
硫酸銅カルシウム ⁽²⁾						
無添加	20.0	0.5	0.5	0.5		
実施例4	20.0	14.0	8.5	6.5		
比較例4	20.0	0.5	0.5	0.5		
セメント ⁽²⁾						
無添加	20.0	0.5	0.5	0.5		
実施例4	20.0	11.0	7.5	5.5		
比較例4	20.0	10.5	4.5	9.5		

9) 無添加は添加割組成物を全く添加していない場合、実施例4は実施例4の分散剤組成物を添加した場合、比較例4は比較例4の分散剤組成物を添加した場合である。無添加、実施例4、及び比較例4の各々の単位はmLである。

10) 経過時間の単位は、時間(h)である。

【00091】実施例4の分散剤組成物を添加することで、無機物は速やかに水中に分散したので、実施例4の分散剤組成物の分散性は優れている。更に、比較例4の分散剤組成物を添加した場合は、いずれの無機物においても、実施例4の分散剤組成物を添加した場合と比較して、無機物が早く沈降している。従って、実施例4の分散剤組成物の分散安定性が優れていることが理解される。

【00092】(4) 分散剤組成物のセメント分散剤としての評価

実施例1の分散剤組成物のセメント分散剤としての評価

(イ) セメントモルタルの作製

本発明の分散剤組成物を、セメント分散剤として評価するために、セメントモルタルをJIS R 5201記載の方法と同様にして作製した。即ち、4.6g及び

5.9gの実施例1の分散剤組成物を各々30.0gの水に混合した後、あらかじめ6.0gの市販の普通ポルトランドセメントと18.0gの砂（比重2.62、粗粒率2.60）を混練した組合物に添加して、モルタルミキサーを使用して1分間低速攪拌後、2分間高速攪拌してセメントモルタルを調製した。このときの分散剤組成物の固形分の添加率（分散剤組成物の固形分／セメント×100）は、各々0.20质量%及び0.25质量%であった。

(ロ) セメントの分散性の評価

作製したセメントモルタルについて、JIS R 5201に記載の方法と同様にしてフロー試験を行うことで、実施例1の分散剤組成物についてセメントの分散性を評価した。即ち、粗練されたセメントモルタルを水平なフローテーブルの上で、フローコーン（上端内径7.6cm、下端内径1.9cm、高さ6cm）につめた後、フローコーンを引き上げて、セメントモルタルの広がりを測定した。即ち、フローコーンを引き抜いた後のフローテーブルの落下は行わず、そのままの状態でモルタルの広がりを測定した。このセメントモルタルの広がりをフローテーブルの幅といい、フローテーブルの幅が大きいほど分散性は良好である。

る。評価結果は、表4に記載した。

【0094】(b)セメントの硬化時間の評価

更に、実施例1の分散剤組成物をセメントに添加することによるセメントの硬化時間の評価した。即ち、分散性の評価と同様の方法を用いて調製したセメントモルタルを断熱容器に入れて、セメントモルタルの発熱の経時変化を測定し、発熱ピークのピークトップを生ずるまでに要する時間(以下「セメントの硬化時間」という。単位は時間(ヒヤ)である。)を得た。実施例1の分散剤組成物の添加率が0.20重量%の場合は、7.7時間であった。セメントの硬化時間は短い方が、分散剤組成物の添量がセメントモルタルの硬化に与える影響が少ない*

*ことを意味するので、好ましい。評価結果は、表4に記載した。

【0095】実施例2～9及び比較例1～3の分散剤組成物のセメント分散剤としての評価実施例2～9及び比較例1～3の分散剤組成物を、各々の混合物の中和物の添加率が0.20重量%及び0.25重量%となるように用いた以外は、実施例1に記載の方法と同様の方法を用いて、実施例2～9及び比較例1～3の分散剤組成物の分散性及びセメントの硬化時間の評価した。評価結果は、表4～6に記載した。

【0096】

【表4】

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
添加率 ^{a)}	0.20	0.25	0.20	0.25	0.20	0.25	0.20	0.25
分散性 ^{b)}	169	215	178	225	179	234	187	224
硬化時間 ^{c)}	7.7	8.1	8.0	8.7	7.6	8.2	8.6	9.0

a) 分散剤組成物の固形分の添加率であって、(分散剤/20系は、時間(ヒヤ)である。

組成物の固形分/セメント×100)で示される重量%

である。

【0097】

【表5】

b) フロー値であって、単位はmmである。c) 単位 ★

	実施例							
	5	6	7	8	9	10	11	12
添加率 ^{a)}	0.20	0.25	0.20	0.25	0.20	0.25	0.20	0.25
分散性 ^{b)}	137	260	162	214	139	238	159	250
硬化時間 ^{c)}	7.9	8.3	8.8	9.0	7.6	8.2	8.1	8.9

a) 分散剤組成物の固形分の添加率であって、(分散剤

★は、時間(ヒヤ)である。

組成物の固形分/セメント×100)で示される重量%

【0098】

である。

b) フロー値であって、単位はmmである。c) 単位 ★

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
添加率 ^{a)}	0.20	0.25	0.20	0.25	0.20	0.25
分散性 ^{b)}	118	188	133	149	138	166
硬化時間 ^{c)}	9.5	10.0	8.1	10.4	10.8	12.4

a) 分散剤組成物の固形分の添加率であって、(分散剤組成物の固形分/セメント×100)で示される重量%

である。

有するが、アミオン基及びカチオン基はいずれか1種のみを有する高分子を含んで成る分散剤組成物である。これらの結果から、比較例の分散剤組成物は、いずれも分散性及びセメントの硬化時間のいずれかに劣っていいることが理解される。

【0100】

b) フロー値であって、単位はmmである。c) 単位は、時間(ヒヤ)である。

【0099】実施例1～8は、いずれもポリアルキレンオキシド基、アミオン基、及びカチオン基を同時に有する高分子を含んで成る分散剤組成物である。一方、比較例1～3は、いずれもポリアルキレンオキシド基を

含む。本発明の水性溶媒の存在下にて使用する、無機物用の分散剤組成物は、ポリアルキレンオキシド基を含有する高分子を含んで成り、ポリアルキレン

オキサイド基が、式(1)：

…(R¹—O)_n—R²… (1)

【組成式(1)において、R¹は、エチレン基又はプロピレン基、R²は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1～20のアルキル基、nは、1～300の整数。】で示され。ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子が、アニオン基及びカチオン基を含有するので、無機物の水への分散性及び分散安定性の少なくとも1つを向上することができる。

【0101】更に、ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子のアニオン基が、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸塩基、スルホン酸塩基、及びリン酸塩基の少なくとも1種であるから、無機物の水への分散性がより改善される。また、ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子のカチオン基が、アミノ基及びアンモニウム基の少なくとも1種であるから、無機物の水への分散性がより改善される。更にまた、ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子のアニオン基の数とカチオン基の数の比(アニオン基の数/カチオン

基の数)が、3.0/7.0～9.9、6/6、5であるから、無機物の水への分散安定性がより改善される。

【0102】ポリアルキレンオキサイド基を含有する高分子が、(A)アニオン基及び炭素原子間二重結合を有する単體体、(B)カチオン基及び炭素原子間二重結合を有する単體体、並びに(C)ポリアルキレンオキサイド基及び炭素原子間二重結合を有する単體体であって、ポリアルキレンオキサイド基が式(1)：

…(R¹—O)_n—R²… (1)

【組成式(1)において、R¹は、エチレン基又はプロピレン基、R²は、水素又は置換基を有してもよい炭素原子数1～20のアルキル基、nは、1～300の整数。】で示される単體体を含んで成る単體体混合物を組合して得られるから、無機物の水への分散安定性がより改善される。

【0103】本発明の分散剤組成物を用いることで、特に、無機顔料及び水溶性材料の水に対する分散性及び分散安定性が改善される。

フロントページの続き

§1) Int. Cl. 1
B 01 F 17/52
C 08 G 65/04
C 08 L 71/02
// C 04 B 103/40

識別記号

F 1
B 01 F 17/52
C 08 G 65/04
C 08 L 71/02
C 04 B 103/40

F-20-F (参考)

F ターム(参考) 4D077 AB64 AC05/8A03 8A07 8A13
BA14 BA15 DC02Y DC08Z
DC12Y DC19Y DC26Y DC42Y
DC59Y DC67Y DC13Y DC18Y
DC32Y DC33Y DE02Y DE07Y
DE08Y DE10Y DE17Y DE22Y
DE29Y DE32Y
43C02 BE041 BG071 BH021 CH021
DE137 DE2237 BG057 DJ037
EH038 EN026 EN136 EV256
EW046 FD017 FD011 FU215
GH01 GT00 HA07
4J005 AA11 BD02 BD04 BD05 BD06
BD07